

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-290873

(P2004-290873A)

(43) 公開日 平成16年10月21日(2004. 10. 21)

(51) Int.Cl.⁷

B01J 35/02

B01J 35/04

C01B 3/38

// H01M 8/06

F1

B01J 35/02

B01J 35/04

C01B 3/38

H01M 8/06

301B

311A

G

テーマコード(参考)

4G069

4G140

5H027

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2003-88377 (P2003-88377)

(22) 出願日 平成15年3月27日(2003. 3. 27)

(71) 出願人 000001443

カシオ計算機株式会社

東京都渋谷区本町1丁目6番2号

(74) 代理人 100090033

弁理士 荒船 博司

(74) 代理人 100093045

弁理士 荒船 良男

(72) 発明者 河村 義裕

東京都青梅市今井3-10-6 カシオ計

算機株式会社青梅事業所内

(72) 発明者 小椋 直嗣

東京都青梅市今井3-10-6 カシオ計

算機株式会社青梅事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒反応器の製造方法及び触媒反応器

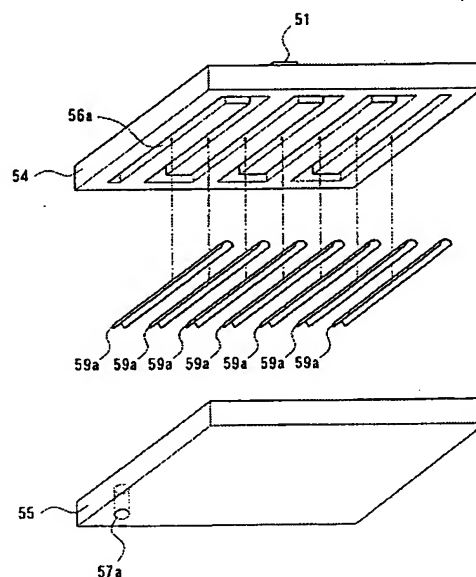
(57) 【要約】

【課題】反応が十分促進できる程度の触媒層を簡易に形成できる触媒反応器の製造方法及び触媒反応器を提供すること。

【解決手段】第一基板54の一方の面に、葛折りした断面形状アーチ状の溝56aを形成する。溝56aの断面形状とはほぼ同じように曲げられた触媒部材59aを溝56aの縦直線部56bの分だけ準備する。そして、溝56aの内壁面にアルミナゾルを塗布した後に、溝56aの縦直線部56bに触媒部材59aを嵌め込んで、触媒部材59aを溝56aの壁面に当接させた状態で、溝56aを第二基板55で蓋をするように第一基板54に第二基板55を接合する。

【選択図】

図6



【特許請求の範囲】

【請求項1】

触媒を含有した触媒部材を第一の基板の一方の面に形成された溝に挿入し、前記溝内に前記触媒部材が配置された状態で第二の基板を前記第一の基板の一方の面に接合することを特徴とする触媒反応器の製造方法。

【請求項2】

溝が形成された第一の基板を、前記溝に対向する位置に触媒を含有した触媒部材を配置した第二の基板と接合することを特徴とする触媒反応器の製造方法。

【請求項3】

前記触媒部材は前記溝に嵌め込まれていることを特徴とする請求項1又は2に記載の触媒反応器の製造方法。

【請求項4】

前記溝に前記触媒部材を挿入する前に前記溝の壁面に金属酸化物ゾルを塗布し、その後前記溝に前記触媒部材を挿入することを特徴とする請求項1から3のいずれか一項に記載の触媒反応器の製造方法。

【請求項5】

互いに接合された第一基板及び第二基板と、
前記接合された面に設けられた流路と、
前記流路に挿入されているとともに触媒を含有した触媒部材と、
を有することを特徴とする触媒反応器。

【請求項6】

前記触媒部材は複数であることを特徴とする請求項5記載の触媒反応器。

【請求項7】

前記流路が互いに交わる方向に延在した第一流路部及び第二流路部で構成され、前記触媒部材が前記第一流路部及び第二流路部のうちより長尺な方に沿った形状であることを特徴とする請求項5又は請求項6に記載の触媒反応器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、一方の面に溝が形成された第一の基板の前記溝に蓋をするように第二の基板を接合することによってこの溝が流路となり、この流路に触媒が設けられた触媒反応器を製造する触媒反応器の製造方法及び触媒反応器に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年では、高いエネルギー利用効率を実現できる燃料電池についての研究・開発が盛んにおこなわれている。燃料電池は、燃料と大気中の酸素とを電気化学的に反応させて化学エネルギーから電気エネルギーを直接取り出すものであり、将来性に富む有望な電池であると位置付けられている。燃料電池に用いる燃料としては水素が挙げられるが、常温で気体であることによる取り扱い・貯蔵に問題がある。そこで、アルコール類及びガソリンといった液体燃料を用いれば、液体燃料と水蒸気を高温に加熱して反応させることによって発電に必要な水素を生成する改質装置が必要であるが、液体燃料を貯蔵するためのシステムが比較的小型になる。燃料改質型の燃料電池を小型の電子機器の電源として用いる場合には、燃料電池だけでなく改質装置も小型化する必要がある。

【0003】

一方、複数の基板を接合してなる小型のケミカルマイクロリアクタを用いることによって微量の化学反応を行うことが特許文献1に記載されている。特許文献1に記載されたマイクロリアクタの製造方法を簡単に説明すると、まず一方の面に流路となる溝が形成されたポリスチレン製の第一の基板を形成し、この溝に蓋をするように第二の基板を紫外線硬化樹脂で接着することによって溝が流路を形成している。

【0004】

【特許文献1】

特開2002-102681号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

このようなマイクロリアクタ内で起きる化学反応は、触媒を用いることで促進されるが、流路が微細なために流路内に触媒を効率的に担持することが困難であるといった問題を生じていた。

特にマイクロリアクタの基板としてシリコン基板を用いた場合には、シリコン基板の溝に金属粒子等を含む触媒を吹き付けても、溝の側壁と底辺の壁に均等な厚さでむらなく触媒を担持させることが難しかった。また基板同士を貼り合わせて流路を形成するために、基板の貼り合わせ面に触媒が存在すると、良好に基板同士を接合できないばかりでなく、触媒のために基板間に生じる隙間によって流路から流体が漏れてしまい、機能しないといった問題を引き起こしてしまった。この問題を解決するため、触媒を溝に合わせてパターンニングするために溝表面の触媒層上にフォトリソを形成して、不要部分の触媒層をエッチング除去すると、パターンニング後にフォトリソを除去する際のエッチング液等の除去剤によって溝に形成された触媒層が損傷したり、触媒としての機能を低下させてしまうことがある。さらにフォトリソを除去する際のエッチング液等の除去剤によって溝に形成された触媒層が損傷することがある。

そこで、本発明の目的は、反応が十分促進できる程度の触媒層を簡易に形成できる触媒反応器の製造方法及び触媒反応器を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、請求項1に記載の発明の触媒反応器の製造方法は、触媒を含有した触媒部材（例えば、触媒部材59a）を第一の基板（例えば、第一基板54）の一方の面に形成された溝（例えば、溝56a）に挿入し、前記溝内に前記触媒部材が配置された状態で第二の基板（例えば、第二基板55）を前記第一の基板の一方の面に接合することを特徴とする。

ここで、触媒を含有した触媒部材とは、触媒部材の表層に触媒から成る層が形成されている状態であっても良いし、触媒部材全体が触媒から形成されている状態であっても良いし、触媒部材の母材に触媒が分散した状態であっても良い。また、触媒部材の形状は特に限定されないが、溝の長手方向に直角な断面で破断した場合、溝に触媒部材を挿入した状態では溝の断面積よりも触媒部材の断面積が小さいく、溝が触媒部材によって完全に塞がれることのないようにするのが良い。

【0007】

請求項1に記載の発明では、第一の基板に形成された溝に触媒部材を挿入して、第一基板及び第二基板を接合するだけで触媒部材のある流路を簡易に形成することができる。更には、第一の基板の溝以外の部分にマスクを施さずとも、流路の内表面に触媒を設けることができるから、触媒がマスクの除去液等で損傷するというのを回避することができる。

【0008】

請求項2に記載の発明の触媒反応器の製造方法は、溝が形成された第一の基板を、前記溝に対向する位置に触媒を含有した触媒部材を配置した第二の基板と接合することを特徴とする。

【0009】

請求項2に記載の発明では、触媒部材が配置された第二の基板に、第一の基板の溝が触媒部材に対向するようにして第一の基板及び第二の基板を重ねて接合するだけで簡易に触媒反応器を製造することができる。

【0010】

請求項3に記載の発明は、請求項1又は2に記載の触媒反応器の製造方法において、前記触媒部材は前記溝に嵌め込まれていることを特徴とする。

【0011】

請求項4に記載の発明は、請求項1から3の何れか一項に記載の触媒反応器の製造方法において、前記溝に前記触媒部材を挿入する前に前記溝の壁面に金属酸化物ゾルを塗布し、その後前記溝に前記触媒部材を挿入することを特徴とする。

【0012】

請求項5に記載の発明の触媒反応器は、互いに接合された第一基板及び第二基板と、前記接合された面に設けられた流路と、前記流路に挿入されているとともに触媒を含有した触媒部材と、を有することを特徴とする。

【0013】

請求項5に記載の発明では、流路に、予め形状加工されたシート状又は柱状の触媒部材が挿入されているだけなので、簡易な製造方法で得ることができる。特に流路が基板に形成された溝であれば、一旦溝に触媒部材が入ってしまうと、溝と溝が形成された基板主面との高低差により溝の外に出にくくなるので製造プロセス時に主面、つまり第一基板及び第二基板の接合面に触媒部材が介在しないので第一基板及び第二基板を良好に接合できる。

【0014】

請求項6に記載の発明は、請求項5に記載の触媒反応器において、前記触媒部材は複数であることを特徴とする。

【0015】

請求項7に記載の発明は、請求項5又は6に記載の触媒反応器において、前記流路が互いに交わる方向に延在した第一流路部及び第二流路部で構成され、前記触媒部材が前記第一流路部及び第二流路部のうちより長尺な方に沿った形状であることを特徴とする。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照しながら本発明の具体的な態様について説明する。ただし、発明の範囲は図示例に限定されない。

図1は、本発明の製造方法により製造された触媒反応器を組み込んだ燃料電池式発電システム1を一部破断して示した斜視図である。

【0017】

図1に示すように、燃料電池式発電システム1は、燃料99を貯蔵する燃料貯蔵モジュール2と、本発明の製造方法により製造された触媒反応器である改質反応器42、水性シフト反応器43及び選択酸化反応器44を具備した小型改質装置40を内蔵するとともに燃料貯蔵モジュール2に貯蔵された燃料99を用いて発電を行う発電モジュール3と、を備える。

【0018】

燃料貯蔵モジュール2は略円筒状の筐体4を有しており、この筐体4が発電モジュール3に対して着脱自在に取り付けられるようになっている。筐体4の頭頂部には円形の貫通孔5が形成されており、筐体4の外周側には、発電モジュール3で生成された副生成物の水を流通させるための第一排水管6が形成されている。燃料貯蔵モジュール2の底部には、排水用の水を貯留する排水容器7（図2に図示）が配設されており、この排水容器7に上記第一排水管6が接続されている。

【0019】

筐体4の内部には燃料タンク8が収納されており、燃料タンク8の外周面の一部が筐体4の外部に露出している。燃料タンク8の内部には液体の燃料99が貯蔵されている。燃料タンク8は、内部空間を有した透明又は半透明な円柱状の部材であって、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、アクリル等の材料から構成されている。燃料タンク8の一部が露出しており、燃料タンク8が透明又は半透明であるため、燃料タンク8を通じて内部の燃料99の有無及び残量を容易に確認できるようになっている。

【0020】

燃料99は、液状の化学燃料と水との混合液であり、化学燃料としてはメタノール、エタノール等のアルコール類やガソリンといった水素元素を含む化合物が適用可能である。本実施形態では、燃料99としてメタノールと水とを等モルで均一に混合した混合液を用いている。

【0021】

燃料タンク8の頭頂部には、燃料99を発電モジュール3に供給するための供給口10が突出して筐体4の貫通孔5にまで挿入されるように配設されており、供給口10の内部には、供給口10全体を閉塞する閉塞膜11が配設されている。燃料タンク8の内部には、図1において上下方向に延在して供給口10に挿入された供給管12が配設されている。この供給管12は、燃料タンク8の底部から供給口10内の閉塞膜11のすぐ下方にまで延在している。閉塞膜11によって供給口10が閉塞されることによって、燃料タンク8から外部に燃料99が漏出することが防止されている。

【0022】

次に、発電モジュール3について説明する。

発電モジュール3は、略円筒状の筐体30と、筐体30の内部に配設された小型改質装置40と、小型改質装置40の周囲であって筐体30の外周面側に配設された燃料電池91と、を備える。

【0023】

燃料電池91の外側であって筐体30の外周面には、空気中の酸素を吸気するための複数のスリット31、31、…が互いに平行に並んだ状態で形成されている。

【0024】

筐体30の頭頂部には、外部のデバイスに電気エネルギーを供給するための端子32が配設されており、端子32の周囲であって筐体30の頭頂部には、副生成物の二酸化炭素及び水蒸気等を排気するための複数の通気孔33、33、…が形成されている。

【0025】

筐体30の外周側には第二排水管34が配設されている。この第二排水管34は、筐体30の底部から下方に突出し、燃料貯蔵モジュール2の第一排水管6に対応する位置に配されている。第二排水管34は燃料電池91で生成された副生成物の水を流通させるためのものであり、副生成物の水は第二排水管34及び第一排水管6を通じて排水容器7へ排水されるようになっている。

また、第二排水管34にはバルブ35が配設されており、筐体30に設けられた水導入管36がバルブ35を介して第二排水管34に通じている。バルブ35及び水導入管36は燃料電池91で生成された副生成物の水を小型改質装置40に必要な応じて導入させるものであり、これにより燃料タンク8中の燃料99に含有した化学燃料の濃度をより高くすることができる。

【0026】

筐体30の底部であってその中央部には、吸入ニップル部37が下方に突出するように配設されている。吸入ニップル部37には、先端から中心線に沿って貫通する流路が形成されている。吸入ニップル部37は、燃料貯蔵モジュール2の貫通孔5に対応する位置に配されており、燃料タンク8から燃料99を吸入するためのものである。

【0027】

以上のような燃料貯蔵モジュール2及び発電モジュール3において、燃料タンク8を収納した燃料貯蔵モジュール2を発電モジュール3に取り付ける（接続する）と、両モジュール2、3の接続箇所の外周側では、発電モジュール3の第二排水管34が燃料貯蔵モジュール2の第一排水管6と接続される。これにより、第二排水管34が第一排水管6に通じ合い、発電モジュール3で生成された副生成物の水を、第二排水管34から第一排水管6へと流通させて排水容器7に排出可能な状態となる。

【0028】

一方、両モジュール2の接続箇所の中央部では、発電モジュール3の吸入ニップル部37が燃料貯蔵モジュール2の貫通孔5及び燃料タンク8の供給口10に挿入され、供給口1

0の閉塞膜11を突き破る。これにより、吸入ニップル部37が燃料タンク8の供給管12と通じ合い、燃料タンク8に貯蔵された燃料99を供給管12から吸入ニップル部37へと供給可能な状態となる。

【0029】

次に、図2、図3を用いて発電モジュール3に内蔵された小型改質装置40について説明する。ここで、図2は燃料電池式発電システム1の構成を示したブロック図であり、図3は小型改質装置40を破断して示した断面図である。

【0030】

図2、図3に示すように、小型改質装置40は、燃料タンクから供給された燃料99を蒸発させるための蒸発器41と、蒸発器41で気化した燃料99から水素ガスと二酸化炭素ガスを生成するための改質反応器42と、改質反応器42から供給された混合気に含まれる一酸化炭素ガスと水から二酸化炭素と水素ガスを生成するための水性シフト反応器43と、水性シフト反応器43から供給された混合気に含まれる一酸化炭素ガスを酸化させて一酸化炭素ガスを除去するための選択酸化反応器44と、を備える。そして、蒸発器41、改質反応器42、水性シフト反応器43、選択酸化反応器44の順に積み重なっている。

【0031】

蒸発器41、改質反応器42、水性シフト反応器43及び選択酸化反応器44は何れも、反応のための内部空間を形成した反応容器本体50と、反応容器本体50及びその内部空間を加熱するために反応容器本体50の外壁に設けられたヒータ51と、反応容器本体50及びヒータ51を内側に内包した断熱パッケージ52と、を備える。

【0032】

蒸発器41、改質反応器42、水性シフト反応器43及び選択酸化反応器44の何れの断熱パッケージ52も、ガラス等の比較的熱伝導率の低い断熱材で形成されている。断熱パッケージ52の内壁には、Au、Ag、Al等で形成された輻射反射膜(図示略)が形成されている。輻射反射膜は赤外線を含む電磁波に対して高反射率で反射するものであり、内部の反応容器本体50で発された電磁波が輻射反射膜で反射されることによって断熱パッケージ52に熱が伝わるのが抑えられている。これにより、電磁波による輻射熱が断熱パッケージ52外に放熱することを防止できるようになっている。

【0033】

また、蒸発器41、改質反応器42、水性シフト反応器43及び選択酸化反応器44の何れについても、断熱パッケージ52内の内部空間が真空中に設けられているか、又は断熱パッケージ52内の内部空間にフッ素を含むメタン若しくはエタンの多ハロゲン化誘導体ガス(フレオン(商品名)ガス)又は炭酸ガスが充填されている。フッ素を含むメタン又はエタンの多ハロゲン化誘導体ガスとしては、トリクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン等がある。

【0034】

蒸発器41、改質反応器42、水性シフト反応器43及び選択酸化反応器44の何れについても、断熱パッケージ52の内壁の各入隅には、支持体53、53、…がそれぞれ配設されている。そして、反応容器本体50は、各支持体53により支持された状態で断熱パッケージ52の内壁から離れるようにして、断熱パッケージ52の内部に配設されている。

【0035】

蒸発器41、改質反応器42、水性シフト反応器43及び選択酸化反応器44の何れの反応容器本体50も、シリコン結晶、アルミニウム、ガラス等の材料で形成された二枚の基板54、55を互いに重ね合わせて接合した構造を有している。そして、図4には反応容器本体50の斜視図が示されているが、この図に示す通り、第一基板54と第二基板55との接合部には、接合面に沿った葛折り状のマイクロ流路56が形成されている。図3に示す通り、マイクロ流路56の長手方向に直角な断面形状は、アーチ状を呈している。

【0036】

図5(a)は接合前の第一基板54の一方の面を示した平面図であり、図5(b)は第一基板54の他方の面を示した平面図である。第一基板54の一方の面には葛折り状の溝56aが形成されている。詳細には、溝56aは、縦方向に長尺となる縦直線部56bと横方向に長尺となる横直線部56cとが溝56aの一方の端部から他方の端部に向かうにつれて交互に連なるように形成されている。そして、マイクロ流路56は第一基板54の溝56a側の面を第二基板55に向かい合わせて第一基板54と第二基板55とを接合することによって形成されており、第二基板55によって蓋をされた溝56aがマイクロ流路56となる。マイクロ流路56としての溝56aは、第一基板54の一方の面にフォトリソグラフィ法・エッチング法等を適宜施すことによって形成されている。

【0037】

第一基板54の他方の面、つまり反応容器本体50の外壁には、葛折り状のヒータ51が形成されている。このヒータ51は、電気抵抗性発熱体、半導体性発熱体を薄膜状に成膜したものであり、電流が流れたり電圧が印加されたりすることによって電気エネルギーで発熱するものである。葛折り状のヒータ51の両端部にはそれぞれリード線(図示略)が接続されており、どちらのリード線も断熱パッケージ52を貫通して外部にまで延出しており、リード線を通じてヒータ51に電気エネルギーが供給されるようになっている。なお、リード線が貫通している箇所は密閉されており、断熱パッケージ52の内部空間と外部との間で気体がリークしないようになっている。

【0038】

図3及び図4に示すように、マイクロ流路56の一方の端部には、流入管57が接続されており、マイクロ流路56の他方の端部には、流出管58が接続されている。流入管57は、第二基板55及び断熱パッケージ52を貫通して反応容器本体50から断熱パッケージ52の外部にまで延出している。流出管58も、第一基板54及び断熱パッケージ52を貫通して反応容器本体50から断熱パッケージ52の外部にまで延出している。

【0039】

そして、蒸発器41の流入管57は吸入ニップル部37に通じており、燃料タンク8に貯蔵された燃料99が吸入ニップル部37及び流入管57を通じてマイクロ流路56に供給されるようになっている。また、蒸発器41の流入管57と吸入ニップル部37との間には、ポンプ(図示略)が設けられており、このポンプによって蒸発器41の流入管57に流れ込む燃料99の流量を調節できるようになっている。

【0040】

蒸発器41の流出管58は改質反応器42の流入管57に通じており、改質反応器42の流出管58は水性シフト反応器43の流入管57に通じており、水性シフト反応器43の流出管58は選択酸化反応器44の流入管57に通じている。選択酸化反応器44の流出管58は、後述する燃料電池91の燃料極にまで通じている。

【0041】

また、選択酸化反応器44のマイクロ流路56には空気流入管60が通じており、この空気流入管60は断熱パッケージ52を貫通して外部にまで延出している。この空気流入管60はバルブ又はポンプを介してスリット31にまで通じており、外気がスリット31及び空気流入管60を介して選択酸化反応器44のマイクロ流路56に供給されるようになっている。

【0042】

改質反応器42、水性シフト反応器43及び選択酸化反応器44の何れの反応容器本体50でも、金属、金属酸化物等からなる触媒層59がマイクロ流路56の内壁面に設けられている。改質反応器42、水性シフト反応器43及び選択酸化反応器44の間で、触媒層59は同じ材料で形成されていても良いし、異なる材料で形成されていても良い。また、改質反応器42、水性シフト反応器43及び選択酸化反応器44何れでも、一つの反応器の触媒層59が一種類の材料で形成されていても良いし、複数種類の材料で形成されてマイクロ流路56内の場所によって異なっても良い。

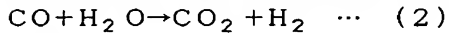
【0043】

特に、改質反応器42の触媒層59は、化学反応式(1)のように、メタノールと水とを反応させて二酸化炭素と水を生成することを促進させるものである。



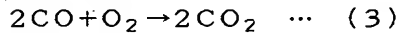
【0044】

一方、水性シフト反応器43の触媒層59は、化学反応式(2)のように、一酸化炭素と水を反応させて二酸化炭素と水素を生成することを促進させるものである。



【0045】

また、選択酸化反応器44の触媒層59は、化学反応式(3)のように、混合気中の一酸化炭素を選択して、一酸化炭素と酸素を反応させて二酸化炭素を生成することを促進させるものである。



【0046】

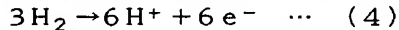
なお、本実施形態では蒸発器41のマイクロ流路56の内壁面には触媒層が設けられていないが、化学反応式(1)の反応を促進させる触媒層が蒸発器41のマイクロ流路56の内壁面に設けられても良い。

【0047】

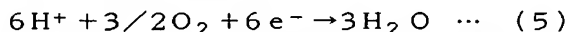
次に、燃料電池91について説明する。燃料電池91は、触媒微粒子を含有させた又は触媒微粒子を付着させた燃料極(カソード)と、触媒微粒子を含有させた又は触媒微粒子を付着させた空気極(アノード)と、燃料極と空気極との間に挟まれたフィルム状のイオン伝導膜と、を具備するものである。

【0048】

燃料電池91においては、電気化学反応式(4)に示すように、燃料極に水素ガスが供給されると、燃料極の触媒により電子の分離した水素イオンが発生し、水素イオンがイオン伝導膜を通じて空気極へ伝導し、燃料極より電子が取り出されるようになっている。



一方、電気化学反応式(5)に示すように、空気極に酸素ガスが供給されると、イオン導電膜を通過した水素イオンと、酸素ガスと、電子とが反応して、水が副生成物として生成されるようになっている。



燃料電池91で以上のような電気化学反応が起こることによって、電気エネルギーが生成されるようになっている。

【0049】

次に、図6を用いて、蒸発器41、改質反応器42、水性シフト反応器43及び選択酸化反応器44の製造方法について説明するが、このうち改質反応器42、水性シフト反応器43及び選択酸化反応器44に本発明の触媒反応器製造方法を適用する。ここで、図6は、改質反応器42、水性シフト反応器43及び選択酸化反応器44の反応容器本体50の分解斜視図である。

【0050】

まず、蒸発器41、改質反応器42、水性シフト反応器43及び選択酸化反応器44のそれぞれについて、両面が平坦である正方形又は矩形状の基板54、55を準備する。第一基板54の一方の面にフォトリソグラフィ法によってマスク(レジスト)を施すが、マスクによって覆われていない部分つまり第一基板54の一方の面で露出した部分の形状は葛折り状とされている。そして、第一基板54の一方の面に対してエッチングを行うことによって、第一基板54の一方の面の露出した部分が除去される。このようなフォトリソグラフィ法・エッチング法による形状加工によって、葛折り状であり断面形状アーチ状である溝56aを第一基板54の一方の面に形成する。その後、マスクを除去する。なお、溝56aの形成は、フォトリソグラフィ法・エッチング法によらず、研削、ブラスト法、その他の機械的手法、化学的手法であっても良い。また、射出成形法、金型成形法、その他のモールド成形法により予め溝56aを有した第一基板54を成形しても良い。

【0051】

そして、第二基板55であって溝56aの一方の端部に対応した部分に貫通孔57aを形成し、第一基板54であって溝56aの他方の端部に貫通孔(図示略)を形成する。第二基板55に形成した貫通孔57aは、流入管57を挿入するためのものであり、第一基板54に形成した貫通孔は、流出管58を挿入するためのものである。

【0052】

そして、第一基板54の他方の面に対して、CVD法、PVD法、スパッタリング法といった成膜方法、フォトリソグラフィ法及びエッチング法を適宜行うことによって、葛折り状のヒータ51を形成する。

【0053】

一方、シート状の触媒部材59a、59a、…を準備する。触媒部材59aの長手方向の長さは、溝56aの長尺な直線部つまり縦直線部56bとよりやや短くなっている。触媒部材59aは長手方向に対して直交する方向(以下、短小方向という。)に曲げられた形状となっており、短小方向に沿って破断した触媒部材59aの断面形状はアーチ状を呈している。触媒部材59aの断面形状及び溝56aの断面形状はアーチ状を呈しており、触媒部材59aの外表面が溝56aの内表面に全体的に当接するように触媒部材59aの曲げの曲率半径は溝56aの内表面の曲率半径と実質的に等しいのが望ましいが、触媒部材59aの曲げの曲率半径が溝56aの内表面の曲率半径より若干小さくても良い。更に、触媒部材59a全体を溝56aに嵌め込めるように、溝56aの幅が触媒部材59aの幅と実質的に同じであるか、溝56aの幅が触媒部材59aの幅より若干大きいのが望ましい。

【0054】

この触媒部材59aは、図7(a)に示す通り全体が金属、金属酸化物といった触媒又はその触媒が分散された母材で形成されていても良いし、図7(b)に示すように、機械的強度があり且つ触媒や溝56aを流れる流体に対して不活性な材料であれば、触媒でなくともよく、その湾曲した内側の表層に触媒の膜59cが形成されていても良い。ここで、図7は、短小方向に沿って破断した触媒部材59aの断面図である。

【0055】

触媒部材59a全体が金属、金属酸化物といった触媒又は触媒が分散された母材で形成されている場合には、触媒部材59aの形成方法として、触媒粉末を流動性のある材料に分散させたもの又は流動性のある触媒を押出成形法、射出成形法、金型成形法、その他のモールド成形法によって形状加工することが挙げられる。

【0056】

触媒部材59aの湾曲した内側凹面の表層に触媒の膜59cを形成する場合には、触媒部材59aの形成方法として、燃料99又は燃料99から形成された生成物に対して耐食性を示す耐熱性材料(例えばアルミニウム、ステンレス鋼、その他の金属)からなる基材59bの凹面に触媒の膜59cをディップコート法、スピンコート法、ゾルゲル法、液滴吐出法(インクジェット法)、その他のコーティング法等により成膜することが挙げられる。この場合、基材59bの凸面にマスクを施しておけば基材59bの凸面には触媒の膜が形成されない。触媒の膜59cを成膜する時に基材59bの凹面に塗布する液としては、触媒粉末が分散媒に分散してなる分散液、この分散液に増粘剤、界面活性剤等の添加剤を添加したものが挙げられる。コーティング法以外の方法としては、基材59bの凹面の表層自体を熱酸化法、陽極酸化法等により酸化させることによって、基材59bの酸化物である触媒の膜59cを形成することが挙げられる。コーティング法であっても、基材59bの表層を酸化させる方法であっても、触媒としての金属種を触媒の膜59cに吸着させても良い。ここで、触媒反応の反応温度が500℃以下である場合には、形成の容易さの観点から基材59bがアルミニウムであることが望ましく、触媒反応の反応温度が500℃を越える場合には、耐熱性の観点から基材59bがステンレス鋼であることが望ましい。

【0057】

このような触媒部材59aは改質反応器42、水性シフト反応器43及び選択酸化反応器44それぞれについて準備するが、上述したように用いる触媒の材料は改質反応器42の場合には上記化学反応式(1)を促進するもの、水性シフト反応器43の場合には上記化学反応式(2)を促進するもの、選択酸化反応器44の場合には上記化学反応式(3)を促進するものを用いる。

【0058】

以上のように触媒部材59a、59a、…及び基板54、55を蒸発器41、改質反応器42、水性シフト反応器43及び選択酸化反応器44それぞれについて準備したら(但し、蒸発器41については触媒部材59aを準備しない。)、蒸発器41、改質反応器42、水性シフト反応器43及び選択酸化反応器44それぞれの反応容器本体50のアセンブリーを行う。

【0059】

即ち、まず、改質反応器42、水性シフト反応器43及び選択酸化反応器44それぞれについて、第一基板54に形成された溝56aの縦直線部56b、56b、…それぞれに触媒部材59aを嵌め込むように挿入するが、触媒部材59aが縦直線部56bと横直線部56cとの交差部(つまり、溝56aの屈曲部)に延出しないようにする。この時、触媒部材59aの外側の凸面を溝56aに向けてその凸面が溝56aの内壁面に当接するように、触媒部材59aを挿入する。更に、触媒部材59aを嵌め込むように挿入する前に溝56aの内壁面にアルミナゾルといった金属酸化物ゾルを塗布してから、触媒部材59aをように挿入すれば、ゾルゲル法により形成された金属酸化物が触媒部材59aと溝56aの内壁面との間に充填される。溝56aに挿入された触媒部材59aが、図3等に表示された触媒層59となる。

【0060】

次いで、蒸発器41、改質反応器42、水性シフト反応器43及び選択酸化反応器44それぞれについて、第一基板54の溝56aが形成された面を第二基板55に対向させて第一基板54を第二基板55に接合するが、接合方法としては陽極接合法が挙げられる。この時、改質反応器42、水性シフト反応器43及び選択酸化反応器44では、触媒部材59aの凸面が溝56aの内壁面に当接した状態で第一基板54を第二基板55に接合する。以上により、マイクロ流路56が形成されて反応容器本体50が完成する。

【0061】

次いで、蒸発器41、改質反応器42、水性シフト反応器43及び選択酸化反応器44それぞれについて、第二基板55の貫通孔57aに流入管57を挿入し、第一基板54の貫通孔に流出管58を挿入し、更にヒータ51にリード線を接続する。選択酸化反応器44については、マイクロ流路56に空気流入管60も接続する。その後、流入管57、流出管58及びリード線が断熱パッケージ52の内部から外部に延出するように反応容器本体50を断熱パッケージ52でパッケージングすると、蒸発器41、改質反応器42、水性シフト反応器43及び選択酸化反応器44が完成する。次いで、蒸発器41、改質反応器42、水性シフト反応器43及び選択酸化反応器44を順に積み重ねて、蒸発器41の流出管58を改質反応器42の流入管57に接続し、改質反応器42の流出管58を水性シフト反応器43の流入管57に接続し、水性シフト反応器43の流出管58を選択酸化反応器44の流入管57に接続する。以上により小型改質装置40が完成する。この小型改質装置40、筐体30、燃料電池31等をアセンブリーすれば、発電モジュール3が完成する。

【0062】

次に、燃料電池式発電システム1の動作について説明する。

まず、燃料電池式発電システム1が起動すると、蒸発器41、改質反応器42、水性シフト反応器43及び選択酸化反応器44それぞれのヒータ51が発熱する。更に、発電モジュール3内の各バルブ・各ポンプの動作により、外部の空気がスリット31、31、…に吸引されて燃料電池91の空気極及び選択酸化反応器44のマイクロ流路56に供給されるとともに、燃料タンク8内の燃料99が吸入ニップル部37に吸引され蒸発器41の流

入管57を通じて蒸発器41のマイクロ流路56に供給される。

【0063】

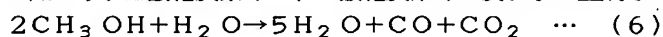
燃料99は蒸発器41のマイクロ流路56を流れている時に蒸発器41のヒータ51の熱によって蒸発する。燃料99の気化により燃料99がメタノールと水との混合気に相変化し、蒸発器41のマイクロ流路56内の気圧が高くなって対流が生じ、混合気が蒸発器41から改質反応器42、水性シフト反応器43、選択酸化反応器44及び燃料電池91までこの順に流動する。

【0064】

混合気は改質反応器42のマイクロ流路56を流動している時に改質反応器42のヒータ51によって加熱され、更に改質反応器42の触媒層59によって上記化学反応式(1)のような反応が促進される。これにより、改質反応器42では、混合気から水素ガスと二酸化炭素ガスが生成される。

【0065】

また、改質反応器42のマイクロ流路56を流れている混合気が完全に水素ガスと二酸化炭素ガスに改質されない場合もあり、化学反応式(6)のような化学反応も僅かに起こり、二酸化炭素ガス、一酸化炭素ガス及び水が生成される。



【0066】

改質反応器42のマイクロ流路56で生成された水素ガス、二酸化炭素ガス、一酸化炭素ガス及び水蒸気からなる混合気は、水性シフト反応器43のマイクロ流路56に供給される。水性シフト反応器43のマイクロ流路56に供給された混合気は、そのマイクロ流路56を流動している時に水性シフト反応器43のヒータ51によって加熱され、更に水性シフト反応器43の触媒層59によって上記化学反応式(2)のような反応が促進される。これにより、混合気が無毒化される。

【0067】

そして、水性シフト反応器43を流動した混合気は、選択酸化反応器44のマイクロ流路56に供給される。また、外気中の空気がスリット31及び空気導入管60を通じて選択酸化反応器44のマイクロ流路56に供給され、混合気と空気が混合する。空気を含む混合気が、選択酸化反応器44のマイクロ流路56を流動している時に選択酸化反応器44のヒータ51によって加熱され、更に選択酸化反応器44の触媒層59によって上記化学反応式(3)のような反応が促進される。ここで、選択酸化反応器44の触媒層59が化学反応式(3)の化学反応を選択的に促進するから、混合気に含まれる水素は殆ど酸化しない。

【0068】

選択酸化反応器44のマイクロ流路56を流れている混合気が流出管58に至る時点では、その混合気には一酸化炭素が殆ど含まれず、水素ガス及び二酸化炭素ガスの濃度が非常に高い。そして、水素ガス及び二酸化炭素ガスの濃度が高い混合気は、選択酸化反応器44の流出管58を流れて、燃料電池91の燃料極に供給される。燃料電池91では、混合気中の水素ガスが燃料極で上記電気化学反応式(4)のような反応をし、スリット31, 31, ...を通じて空気極に酸素ガスが供給されて空気極で上記電気化学反応式(5)のような反応をする。電気化学反応式(4)、(5)のような電気化学反応によって燃料電池91で電気エネルギーが生成される。生成された電気エネルギーは外部のデバイスに供給されたり、内部のヒータ51, 51, ...、ポンプ、バルブその他を駆動するためのエネルギーに利用されたり、内部の蓄電部に貯蔵されたりする。また、空気極で生成された水は、通気孔33, 33, ...を通じて外部に排出されたり、排水管34, 6を通じて排水容器7に排水されたりする。排水容器7では水が貯留される。

【0069】

以上のように本実施の形態によれば、改質反応器42、水性シフト反応器43及び選択酸化反応器44それぞれの反応容器本体50を作成する時に、液状や粉末状ではなくシート状の触媒部材59aを溝56aに嵌め込んでいるから、従来のように触媒が溝からはずれ

ることがなく、第一基板54と第二基板55との接合性が弱くなることを回避することができる。特に、触媒部材59aが溝56aの断面形状と同じとなるように曲げられているので、触媒部材59aを溝56aに嵌め込みやすく、触媒部材59aを溝56aにフィットさせやすい。

【0070】

また、特に溝56aのうち直線状となっている縦直線部56b、56b、…のみに分けて触媒部材59aを嵌め込んでいるので、仮に葛折り状の溝56a全体に一つの触媒部材を嵌め込む場合と比較しても、触媒部材59aを嵌め込みやすい。また、触媒部材59aは短小方向の一方向のみに曲げられているので、二方向以上に曲げられた場合と比較しても触媒部材59aを形成しやすい。

【0071】

また、触媒部材59aを溝56aに嵌め込むため、第一基板54及び第二基板55が金属製でなくてもマイクロ流路56の内表面に触媒層59を設けることができ、第一基板54及び第二基板55の材料を金属に限定しなくても済む。

【0072】

特に、触媒部材59aを溝56aに嵌め込む前にアルミナゾルを塗布しているから、ゾルゲル法により形成されたアルミナが触媒部材59aと溝56aの壁面との間に充填されるので、第一基板54から触媒層59強いてはマイクロ流路56を流動している混合気に効率よく熱が伝わる。そのため、混合気を効率よく反応させやすい。

【0073】

なお、本発明は上記実施形態に限定されることなく、本発明の主旨を逸脱しない範囲において種々の改良及び設計の変更をおこなっても良い。

例えば、上記実施形態では溝56aの横直線部56cには触媒部材を嵌め込んでいないが、横直線部56cよりやや短く横直線部56cの断面形状と同じように曲げられた触媒部材を横直線部56cに嵌め込んで、嵌め込んだ触媒部材の外側の凸面が横直線部56cに当接させた状態で第一基板54に第二基板55を接合しても良い。この場合、横直線部56cに嵌め込んだ触媒部材が縦直線部56bと横直線部56cとの交差部（つまり、溝56aの屈曲部）に延出しないようにする。

【0074】

また、上記実施形態では溝56aのうち縦直線部59b、59b、…に分けて触媒部材59aを嵌め込んだが、溝56aと同じように葛折り状に形成されているとともに溝56aと同じ断面形状に形成されている一つの触媒部材を溝56a全体に嵌め込んでも良い。

【0075】

また、上記実施形態では、溝56aのある第一基板54に触媒部材59aを挿入したが、これに限らず、第二基板55の表面であって溝56aの対向する位置に媒部材59aを配置させ、第二基板55上に配置された触媒部材59aを溝56aに対向させるようにして第一基板54を第二基板55の上方に配置して、第一基板54を第二基板55に近づけて第一基板54及び第二基板55を密接して接合するようにしてもよい。

【0076】

また、上記実施形態では溝56aがアーチ状の断面形状に形成されているが、溝56aの断面形状は底が頂点となる三角形状であっても良いし、底が底辺となる四角形状であっても良い。このような場合でも、触媒部材59aの断面形状を溝56aの断面形状と同じにするのが望ましい。

【0077】

また、上記実施形態では第二基板55の接合面が平坦とされているが、接合面を中心として第一基板54の溝56aと対称的な溝を第二基板55の接合面に形成しても良い。この場合、第一基板54と第二基板55を接合すると、第一基板54の溝56aと第二基板55の溝が重なる。

【0078】

また、上記実施形態では本発明の方法で製造された触媒反応器を改質反応器42、水性シ

フト反応器43及び選択酸化反応器44に適用した場合を例に挙げて説明したが、触媒反応を行うための他の反応器、例えば燃料と酸素を酸化させて燃焼させる触媒燃焼器に適用しても良い。

【0079】

また、上記実施形態ではヒータ51が第一基板54の他方の面に形成されているが、第二基板55に形成されていても良い。特に、第一基板54と第二基板55との接合面を中心として溝56aと対称的な平面形状を呈した葛折り状のヒータを第二基板55の接合面に形成しても良い。この場合には、第一基板54と第二基板55を接合すると、第一基板54の溝56aに第二基板55のヒータが重なり、マイクロ流路56にヒータが露出した状態となる。

【0080】

また、上記実施形態では触媒部材59aが予めアーチ状に曲げられていたが、触媒部材59aが可撓性を有するのであれば、平坦状の触媒部材59aを溝56aの縦直線部59bに嵌め込みながら触媒部材59aを溝56aの内壁面に押し当てることによって、触媒部材59aを曲げて溝56aの断面形状と合わせるようにしても良い。但し、溝56aは非常に幅が小さいので、触媒部材59aを予めアーチ状に曲げた方が触媒部材59aを溝56aに嵌め込みやすい。

【0081】

また、上記実施形態では、触媒部材59aを溝56aに嵌合させたが、嵌合時の応力により触媒部材59aが破損する恐れがあるので、図8に示すように、触媒部材59aの曲率半径を溝56aの曲率半径よりも十分小さく、触媒部材59aと溝56aを同心円に配置することで、溝56aと触媒部材59aとの間に空隙があってもよい。このような構造とすることで触媒部材59aの内面に触媒の膜59cに設けるとともに外面に触媒の膜59dを設けることで、流路56を流れる流体が、触媒の膜59c及び触媒の膜59dのいずれかに接触する可能性が高くなるのでより反応を促進できるため、流路56の実装面積を縮小でき、より改質反応器42、水性シフト反応器43、選択酸化反応器44をマイクロ化することができる。この際に、触媒部材59aは縦直線部56b及び横直線部56cいずれかのみに設けられていてもよいが、触媒部材59aが流路56の外に出てしまわないように触媒部材59a、縦直線部56b及び横直線部56cのそれぞれのサイズ、形状を考慮しなければならない。或いは、触媒部材59aは縦直線部56b及び横直線部56cの両方に設けられていてもよいが、触媒部材59a、縦直線部56b及び横直線部56cは、縦直線部56bにある触媒部材59aが横直線部56cに入らないようなサイズ形状であり、且つ横直線部56cにある触媒部材59aが縦直線部56bに入らないようなサイズ形状であるように設定する方が望ましい。

【0082】

また、触媒部材59aの幅が溝56aの幅より小さければ、触媒部材59aの曲げの曲率半径は溝56aの内壁面の曲率半径よりも大きくても良いし、小さくても良い。触媒部材58aの曲げの曲率半径が溝56aの内壁面の曲率半径よりも大きい場合には、触媒部材58aの幅方向両端部が溝56aの内壁面に当接し、触媒部材58aの幅方向中心部が溝56aの内壁面から若干離れる。逆に、触媒部材58aの曲げの曲率半径が溝56aの内壁面の曲率半径よりも小さい場合には、触媒部材58aの幅方向中心部が溝56aの内壁面に当接し、触媒部材58aの幅方向両端部が溝56aの内壁面から若干離れる。

【0083】

また、図9に示すように、触媒部材59aの触媒の膜59cの表面積を大きくするために触媒部材59aの表面に凹凸を持たせて被覆された触媒の膜59cの表面に凹凸を形成して表面積を大きくするようにしてもよい。

【0084】

また、図10に示すように、溝56aのうち、1つの縦直線部56b又は1つの横直線部56c内に、1つの縦直線部56b又は1つの横直線部56cに沿った外面に触媒の膜59cが被覆された柱状の触媒部材59aを複数設けてもよい。このような構造の触媒部材

59aであると、溝56aに一つ一つ嵌合させる必要もないので容易に溝56a内に挿入することができる。

【0085】

上記図8～図10に示す実施形態では、機械的強度の観点から触媒部材59aを設け、それに触媒の膜を被覆したが、触媒の膜自体に十分な機械的強度があれば、触媒の膜自体が触媒部材59aとするようにしてもよい。

そして、上記各実施形態では、一旦触媒部材59aが溝56aに入ってしまったら、基板54の溝56が設けられている面を上に向けている限り、溝56aと溝56aが形成された基板54の主面（溝がない部分の面）との高低差により溝56aの外に出にくくなるので、製造プロセス時に主面、つまり第一基板54における第二基板55との接合面に、触媒部材が介在しないので第一基板54及び第二基板55を良好に接合できる。

このように触媒部材を基板に嵌合、接着、担持或いは接合することなしに触媒部材を溝56aに配置させるだけなので、製造プロセス時の衝撃で触媒部材が破損することなしに簡易に製造することができる。

また上記各実施形態を、実施可能な限り組み合わせてもよいことはいうまでもない。

【0086】

【発明の効果】

本発明によれば、フォトリソ等により触媒を担持させる必要もないので、簡易で且つ触媒がマスクの除去液等で損傷するという問題を回避することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】燃料電池式発電システムの燃料貯蔵モジュール及び発電モジュールを一部破断して示した斜視図である。

【図2】燃料電池式発電システムの基本構成を示したブロック図である。

【図3】発電モジュールに内蔵された小型改質装置を破断して示した側面図である。

【図4】蒸発器、改質反応器、水性シフト反応器及び選択酸化反応器の反応容器本体を示した斜視図である。

【図5】図5(a)は反応容器本体に用いられた基板の一方の面を示した平面図であり、図5(b)はこの基板の他方の面を示した平面図である。

【図6】反応容器本体の分解斜視図である。

【図7】反応容器本体に用いられる触媒部材を破断して示した断面図である。

【図8】変形例として他の触媒部材を破断して示した断面図である。

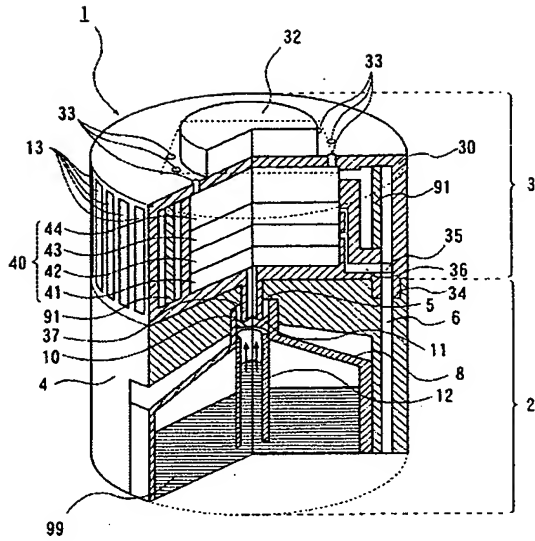
【図9】変形例として他の触媒部材を破断して示した断面図である。

【図10】変形例として他の触媒部材を破断して示した断面図である。

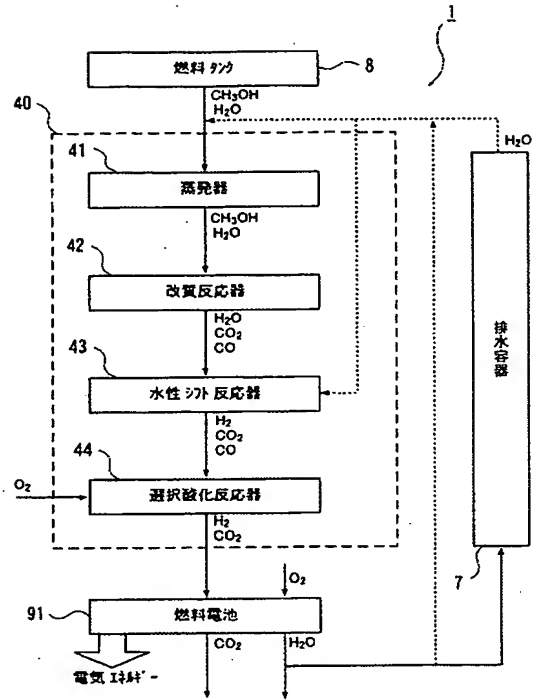
【符号の説明】

- 40 … 改質装置
- 41 … 蒸発器
- 42 … 改質反応器（触媒反応器）
- 43 … 水性シフト反応器（触媒反応器）
- 44 … 選択酸化反応器（触媒反応器）
- 54 … 第一基板
- 55 … 第二基板
- 56 … マイクロ流路
- 56a … 溝
- 59 … 触媒層
- 59a … 触媒部材

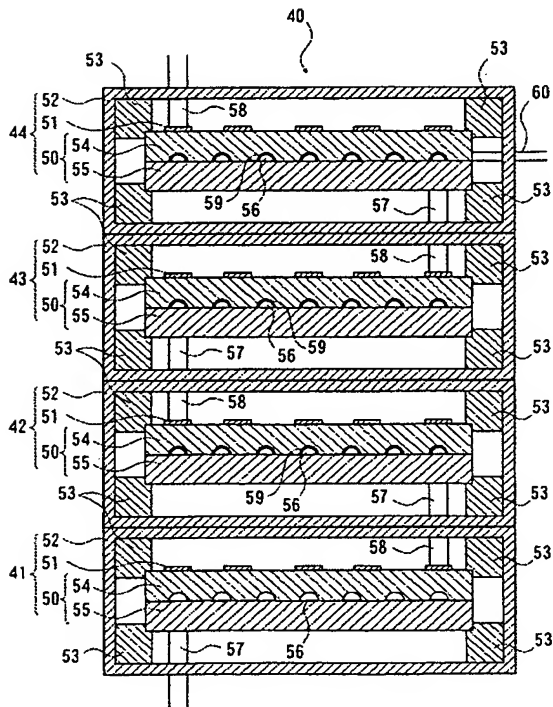
【図1】



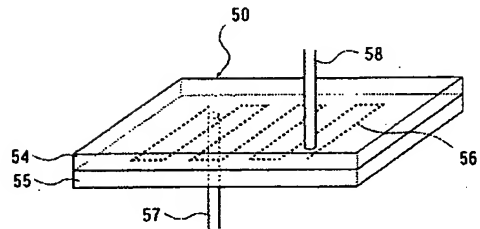
【図2】



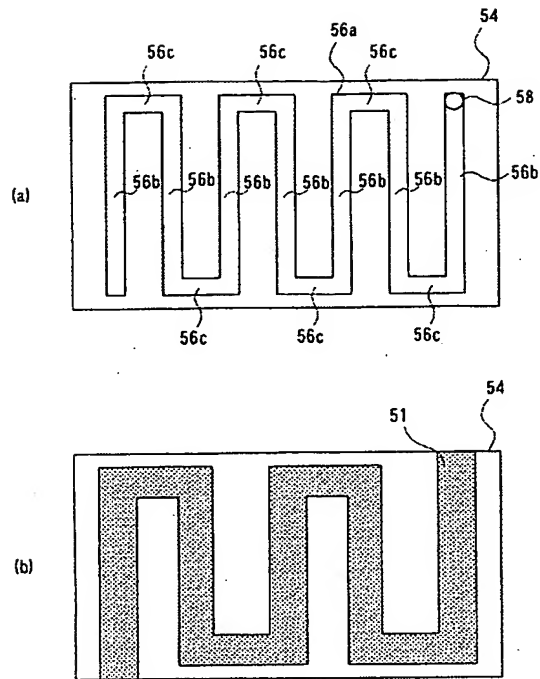
【図3】



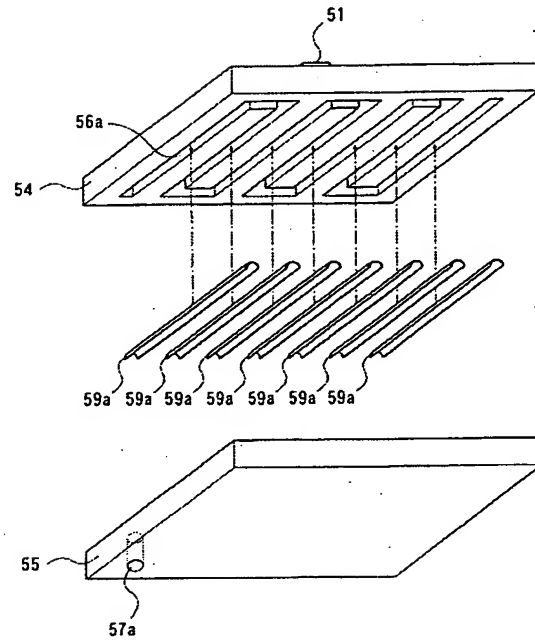
【図4】



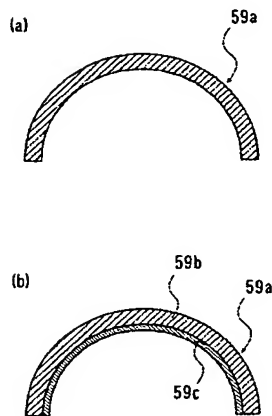
【図5】



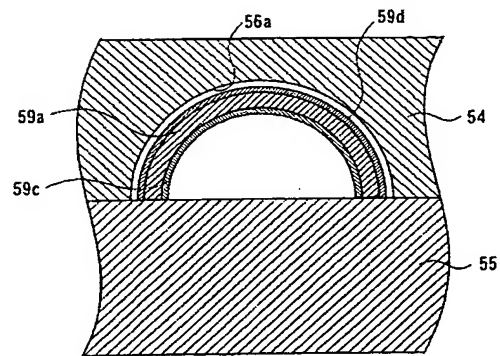
【図6】



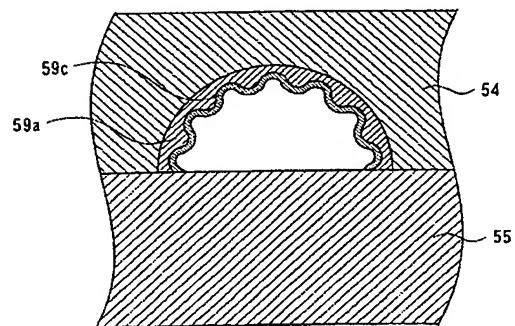
【図7】



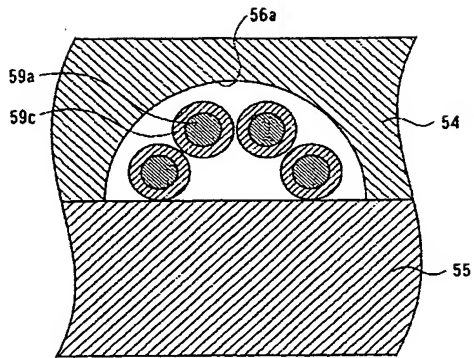
【図8】



【図9】



【図10】



F ターム(参考) 4G069 AA08 BA17 CC17 CC25 CC26 CC32 EA21 EA28 EE07 FA01
FB23 FB66 FB71
4G140 EA02 EA03 EA06 EB23 EB36 EB46
5H027 AA02 BA01 BA05 BA16 BA17 BA19